

Docket No.: YOS-0049
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Shoji Minegishi

Application No.: Not Yet Assigned

Group Art Unit: N/A

Filed: September 22, 2003

Examiner: Not Yet Assigned

For: ACTINIC ENERGY RAY-CURABLE RESIN,
PHOTOCURABLE AND THERMOSETTING
RESIN COMPOSITION CONTAINING THE
SAME, AND CURED PRODUCTS THEREOF

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

MS Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

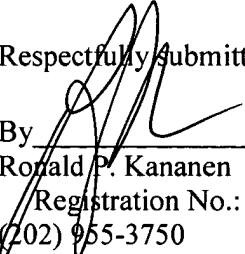
Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign applications filed in the following foreign country on the dates indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2001-85921	March 23, 2001

In support of this claim, a certified copy of said original foreign applications are filed herewith.

Dated: September 22, 2003

Respectfully submitted,

By 

Ronald P. Kananen
Registration No.: 24,104
(202) 955-3750
Attorneys for Applicant

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 1 年 3 月 2 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 1 - 0 8 5 9 2 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 1 - 0 8 5 9 2 1]

出 願 人 太 陽 イ ン キ 製 造 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 2 5 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 6 9 5 3 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 DA1313P

【提出日】 平成13年 3月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 59/00
C09D 5/25
C09D167/07

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵 3 8 8 番 太陽インキ製造
株式会社 嵐山事業所内

【氏名】 峰岸 昌司

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵 3 8 8 番 太陽インキ製造
株式会社 嵐山事業所内

【氏名】 小川 勇太

【特許出願人】

【識別番号】 591021305

【氏名又は名称】 太陽インキ製造株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097135

【弁理士】

【氏名又は名称】 ▲吉▼田 繁喜

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 061425

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

-

.

-

.

【書類名】 明細書

【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性樹脂、これを含有する光硬化性・熱硬化性樹脂組成物及びその硬化物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 0.1%～100%水素添加化されたビスフェノール A 型 2 官能エポキシ化合物と (b) 1 分子中に少なくとも 2 つのカルボキシル基を有する化合物との重付加反応生成物である線状エポキシ樹脂 (A') の水酸基に (c) エピハロヒドリンを付加することにより得られる末端及び側鎖にエポキシ基を有する多核エポキシ樹脂 (A'') の、エポキシ基に (d) 不飽和モノカルボン酸を反応させて光重合性不飽和基が導入され、さらに水酸基に (e) 多塩基酸無水物を反応させてカルボキシル基が導入されてなる活性エネルギー線硬化性樹脂。

【請求項 2】 (A) 前記請求項 1 に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂、(B) 光重合開始剤、(C) 希釈剤、及び (D) 一分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を含有することを特徴とするアルカリ水溶液により現像可能な光硬化性・熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】 前記請求項 2 に記載の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を活性エネルギー線照射及び／又は加熱により硬化させて得られる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光重合性不飽和基とカルボキシル基を併せ有する線状の活性エネルギー線硬化性樹脂、特にシクロヘキセン環を規則的に繰り返し含有する線状かつアルカリ可溶性の活性エネルギー線硬化性樹脂に関する。本発明はまた、上記活性エネルギー線硬化性樹脂を用いたアルカリ現像可能な光硬化性・熱硬化性樹脂組成物及びその硬化物に関し、さらに詳しくは、種々の用途、特にプリント配線板の永久マスクや多層配線板の層間絶縁層等としての使用に適し、活性エネルギー線の照射後、希アルカリ水溶液で現像することによって画像形成し、活性エネルギー線照射後の加熱処理、もしくは加熱処理後の活性エネルギー線照射工程、

又は加熱処理により仕上げ硬化することにより、低誘電特性、密着性、耐無電解めっき性、電気特性、フレキシブル性、耐吸湿性並びに P C T（プレッシャー・クッカー）耐性に優れる硬化皮膜を形成できる液状のアルカリ現像可能な光硬化性・熱硬化性樹脂組成物並びにそれを用いた硬化皮膜形成技術に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

現在、一部の民生用プリント配線板並びに殆どの産業用プリント配線板のソルダーレジストには、高精度、高密度の観点から、紫外線照射後、現像することにより画像形成し、熱及び光照射で仕上げ硬化（本硬化）する液状現像型ソルダーレジストが使用されている。また環境問題への配慮から、現像液として希アルカリ水溶液を用いるアルカリ現像タイプの液状ソルダーレジストが主流になっている。このような希アルカリ水溶液を用いるアルカリ現像タイプのソルダーレジストとしては、例えば、特開昭 6 1 - 2 4 3 8 6 9 号公報には、ノボラック型エポキシ化合物と不飽和一塩基酸の反応生成物に酸無水物を付加した感光性樹脂、光重合開始剤、希釈剤及びエポキシ化合物からなるソルダーレジスト組成物が、また特開平 3 - 2 5 3 0 9 3 号公報には、ノボラック型エポキシ化合物と不飽和一塩基酸の反応生成物に酸無水物を付加した感光性樹脂、光重合開始剤、希釈剤、ビニルトリアジン又はビニルトリアジンとジシアンジアミドの混合物及びメラミン樹脂からなるソルダーレジスト組成物が開示されている。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

従来、ソルダーレジストとしては幾つかの材料系が提案されているが、現在、感光性成分として主として前記ノボラック型エポキシ化合物と不飽和一塩基酸の反応生成物に酸無水物を付加した感光性樹脂を用いたソルダーレジスト組成物が、実際のプリント配線板の製造において大量に使用されている。しかしながら、このような感光性樹脂は、光硬化性やアルカリ現像性には優れているものの、光硬化性とフレキシブル性のバランスの点で必ずしも満足なレベルに達しているとは言い難く、また、硬化時に収縮を生じる傾向があり、伸びが少なく強靱性に欠けるため、使用目的によっては熱衝撃によるクラックが発生し易い場合があった

。

【0004】

また、近年のエレクトロニクス機器の軽薄短小化に伴うプリント配線板の高密度化に対応して、ソルダーレジストにも高性能化が要求されている。さらに最近では、リードフレームと封止樹脂を用いたQFP（クワッド・フラットパック・パッケージ）、SOP（スモール・アウトライン・パッケージ）等と呼ばれるICパッケージに代わって、ソルダーレジストを施したプリント配線板と封止樹脂を用いたICパッケージが登場した。これら新しいパッケージは、ソルダーレジストを施したプリント配線板の片側にボール状のはんだ等の金属をエリア状に配し、もう一方の片側にICチップをワイヤーボンディングもしくはバンプ等で直接接続し、封止樹脂で封止した構造をしており、BGA（ボール・グリッド・アレイ）、CSP（チップ・スケール・パッケージ）等の呼び名で呼ばれている。これらのパッケージは、同一サイズのQFP等のパッケージよりも多ピンでさらに小型化が容易である。また実装においても、ボール状のはんだのセルフアライメント効果により低い不良率を実現し、急速にその導入が進められている。

【0005】

しかしながら、従来市販されているアルカリ現像型ソルダーレジストを施したプリント配線板では、パッケージの長期信頼性試験であるPCT耐性が劣り、ソルダーレジスト皮膜の剥離が生じていた。また、ソルダーレジストの吸湿により、パッケージ実装時のリフロー中にパッケージ内部で吸湿した水分が沸騰し、パッケージ内部のソルダーレジスト皮膜及びその周辺にクラックが生じる、いわゆるポップコーン現象が問題視されていた。このような耐吸湿性や長期信頼性における不具合は、上記実装技術の場合のみに限られるものではなく、一般のプリント配線板のソルダーレジストや、ビルドアップ基板等の多層配線板の層間絶縁層など、他の用途の製品においても望ましくない。

【0006】

したがって、本発明の一つの目的は、高感度であり、かつ、フレキシブル性に富むと共に、バランスのとれたフレキシブル性と強靱性を有するアルカリ可溶性の活性エネルギー線硬化性樹脂を提供することにある。

さらに本発明の目的は、従来からのプリント配線板のソルダーレジストや多層配線板の層間絶縁層などに要求される低誘電特性、密着性、耐無電解めっき性、電気特性等の特性を維持もしくは向上させ、かつ、特に IC パッケージに要求される耐吸湿性並びに PCT（プレッシャークッカー）耐性等の特性に優れる硬化皮膜が得られ、プリント配線板の高密度化、面実装化に対応可能でアルカリ現像可能な液状の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本発明の第一の側面によれば、(a) 0.1%～100%水素添加化されたビスフェノール A 型 2 官能エポキシ化合物と (b) 1 分子中に少なくとも 2 つのカルボキシル基を有する化合物との重付加反応生成物である線状エポキシ樹脂 (A') の水酸基に (c) エピハロヒドリンを付加することにより得られる末端及び側鎖にエポキシ基を有する多核エポキシ樹脂 (A'') の、エポキシ基に (d) 不飽和モノカルボン酸を反応させて光重合性不飽和基が導入され、さらに水酸基に (e) 多塩基酸無水物を反応させてカルボキシル基が導入されてなる活性エネルギー線硬化性樹脂が提供される。

【0008】

さらに本発明の第二の側面によれば、(A) 前記活性エネルギー線硬化性樹脂、(B) 光重合開始剤、(C) 希釈剤、及び (D) 一分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（以下、多官能エポキシ化合物という）を含有することを特徴とするアルカリ水溶液により現像可能な光硬化性・熱硬化性樹脂組成物が提供される。

【0009】

各成分の配合割合は特定の割合に限定されるものではないが、前記活性エネルギー線硬化性樹脂 (A) 100 質量部に対して、光重合開始剤 (B) を 0.1～2.5 質量部、好ましくは 0.5～2.0 質量部、希釈剤 (C) を 10～60 質量部、好ましくは 15～50 質量部、多官能エポキシ化合物 (D) を 10～100 質量部、さらに必要ならばエポキシ硬化触媒 (E) を 0.1～2.0 質量部の割合で

用いることが望ましい。また、より低い誘電特性が得られる好適な態様においては、さらに (F) 平均粒径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の球状多孔質フィラーを含有する。さらに本発明の効果を損なわない範囲で、(G) 前記活性エネルギー線硬化性樹脂以外の活性エネルギー線硬化性樹脂、(H) エポキシ化ポリブタジエン、(I) 球状ウレタンビーズ等を必要に応じて含有することができる。

【0010】

本発明の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、液状のまま用いてもよいし、ドライフィルムの形態として用いてもよく、種々の分野に有利に用いることができるが、特にプリント配線板の層間絶縁層やソルダーレジスト層の形成に有利に用いることができる。

すなわち、本発明の第三の側面によれば、前記光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を活性エネルギー線照射及び／又は加熱により硬化させて得られる硬化物が提供され、その好適な態様として、前記光硬化性・熱硬化性樹脂組成物から層間絶縁層及び／又はソルダーレジスト層が形成されてなるプリント配線板が提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、(a) 0.1%～100%水素添加化されたビスフェノールA型2官能エポキシ化合物と (b) 1分子中に少なくとも2つのカルボキシル基を有する化合物との重付加反応生成物である線状エポキシ樹脂 (A')、特に水素添加されたビスフェノールAジグリシジルエーテルとシクロヘキセンジカルボン酸を用いることにより、主鎖骨格に芳香族環を持たず、エステル結合を介してシクロヘキセン環を規則的に含有する交互共重合型の線状エポキシ樹脂 (A') のアルコール性水酸基に (c) エピハロヒドリンを反応させて得られる末端及び側鎖にエポキシ基を有する多核エポキシ樹脂 (A'') の、エポキシ基に (d) 不飽和モノカルボン酸を反応させて光重合性不飽和基を導入し、さらに水酸基に (e) 多塩基酸無水物を反応させてカルボキシル基を導入してなるアルカリ可溶性の活性エネルギー線硬化性樹脂が、芳香環を持たないことから高感度であり、なおかつ強靱性を有すること、及

びこのような活性エネルギー線硬化性樹脂を光硬化性成分として含有する樹脂組成物が、低誘電特性、密着性、耐無電解めっき性、電気特性、フレキシブル性、耐吸湿性並びに P C T（プレッシャークッカー）耐性等の特性に優れる硬化物を与えることを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

【0012】

すなわち、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂は、前記多核エポキシ樹脂（A''）に不飽和モノカルボン酸を反応させて光重合性不飽和基を導入し、さらに多塩基酸無水物を反応させてカルボキシル基を導入したことによって、光硬化性とアルカリ現像性を付与したものであるが、シクロヘキセン環を規則的に繰り返し含有する線状構造としたことによって、その硬化物は、低誘電特性、基材に対する密着性、耐無電解めっき性、電気特性、フレキシブル性、耐吸湿性並びに P C T 耐性等に優れたものとなる。

【0013】

以下、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂及びこれを用いた光硬化性・熱硬化性組成物の各成分について詳細に説明する。まず、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂について説明する。

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂は、以下の各工程を経て製造されるものである。

①（a）0.1～100%水素添加されたビスフェノール A 型 2 官能エポキシ化合物（以下、水添ビスフェノール A 型エポキシ化合物という）と（b）1 分子中に少なくとも 2 つのカルボキシル基を有する化合物（以下、ジカルボン酸という）とを交互に重合させることによる線状エポキシ樹脂（A'）の合成

②上記線状エポキシ樹脂（A'）のアルコール性水酸基に（c）エピハロヒドリンを反応させて得られる末端及び側鎖にエポキシ基を有する多核エポキシ樹脂（A''）の合成

③上記多核エポキシ樹脂（A''）のエポキシ基に（d）不飽和基含有モノカルボン酸を反応させることによるエポキシアクリレート化合物の合成

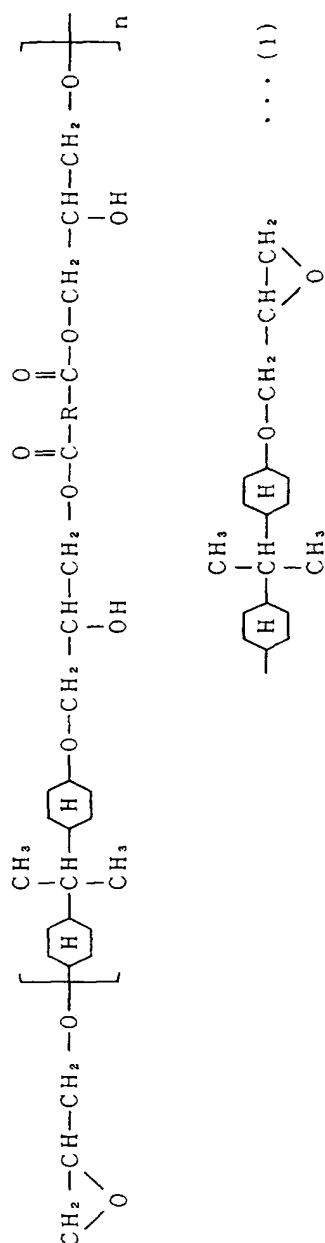
④上記エポキシアクリレート化合物の水酸基に（e）多塩基酸無水物を反応させることによるカルボキシル基含有活性エネルギー線硬化性樹脂の合成

【 0 0 1 4 】

まず、前記線状エポキシ樹脂（A'）の合成について説明する。

最初に、線状エポキシ樹脂（A'）は、（a）水添ビスフェノール A 型エポキシ化合物と（b）ジカルボン酸とを原料として、後述するような公知の触媒を用い、交互に重合させることによって得られる。得られる線状エポキシ樹脂（A'）は、例えば、下記一般式（1）のように表わすことができる。

【化1】



式中、Rはジカルボン酸残基を表わし、nは1以上の整数であり、その上限は後述する本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂の所望の分子量により規定される。

【0015】

このように、水添ビスフェノールA型エポキシ化合物を、ジカルボン酸類との

交互共重合体における一方のモノマー成分とすることにより、硬化物のフレキシブル性、低誘電特性、電気絶縁性等に優れたエポキシ樹脂が得られる。

ジカルボン酸としては特定のものに限定されないが、特に好適な態様は、Rがシクロヘキセン環の場合であり、これを他方のモノマー成分としての水添ビスフェノールA型エポキシ化合物と共重合すると、シクロヘキセン環を規則的に繰り返し含有する交互共重合型の線状エポキシ樹脂となり、芳香環を持たないことから光硬化性に優れ、かつ、より高いレベルで強靱性とフレキシブル性をバランスよく有する硬化物が得られる。

【0016】

前記水添ビスフェノールA型エポキシ化合物（a）としては、例えば、ジャパニエポキシレジン社製の商品名「エピコートYL-6663」、東都化成社製の商品名「エポトートST-2004」「エポトートST-2007」「エポトートST-3000」等が挙げることができ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0017】

ジカルボン酸（b）の具体例としては、1,4-シクロヘキセンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、ムコン酸、スベリン酸などが挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0018】

水添ビスフェノールA型エポキシ化合物（a）とジカルボン酸（b）との反応に使用される触媒としては、エポキシ基とカルボキシル基が定量的に反応するホスフィン類、アルカリ金属化合物、アミン類を単独で又は併用して用いるのが好ましい。これ以外の触媒は、エポキシ基とカルボキシル基との反応で生成するアルコール性の水酸基にモノマー成分が反応し、ゲル化するので好ましくない。

【0019】

ホスフィン類としては、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のトリアルキルもしくはトリアリールホスフィン又はこれらと酸化物との塩類など

が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

アルカリ金属化合物としては、ナトリウム、リチウム、カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、ハロゲン化物、アルコール、アミドなどが挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

アミン類としては、脂肪族又は芳香族の第一級、第二級、第三級、第四級アミン類などが挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。アミン類の具体例としては、トリエタノールアミン、N, N-ジメチルピペラジン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、ヘキサメチレンテトラミン、ピリジン、テトラメチルアンモニウムブロマイドなどが挙げられる。

【0020】

これらの触媒の使用量は、水添ビスフェノールA型エポキシ化合物(a)のエポキシ基1モルに対して0.1~25モル%の割合であることが望ましく、さらに好ましくは0.5~20モル%の割合であり、より好ましくは1~15モル%の割合である。この理由は、触媒の使用量が0.1モル%よりも少ない割合の場合、反応に時間がかかり経済的でなく、一方、25モル%を超える場合、逆に反応が早いため制御し難くなるので好ましくない。

【0021】

水添ビスフェノールA型エポキシ化合物(a)とジカルボン酸(b)との重付加反応は、不活性ガス気流中あるいは空気中で、前記触媒の共存下、約50~200℃の温度範囲で行なうことが好ましく、さらに好ましくは約80℃~150℃である。反応温度が50℃よりも低い場合、反応が進行し難くなるので好ましくない。一方、200℃を超えた場合、生成物の水酸基とエポキシ基の副反応が進行し、ゲル化を生じ易くなるので好ましくない。反応時間は、原料の反応性、反応温度に応じて適時選択すればよいが、約5~72時間が好適である。

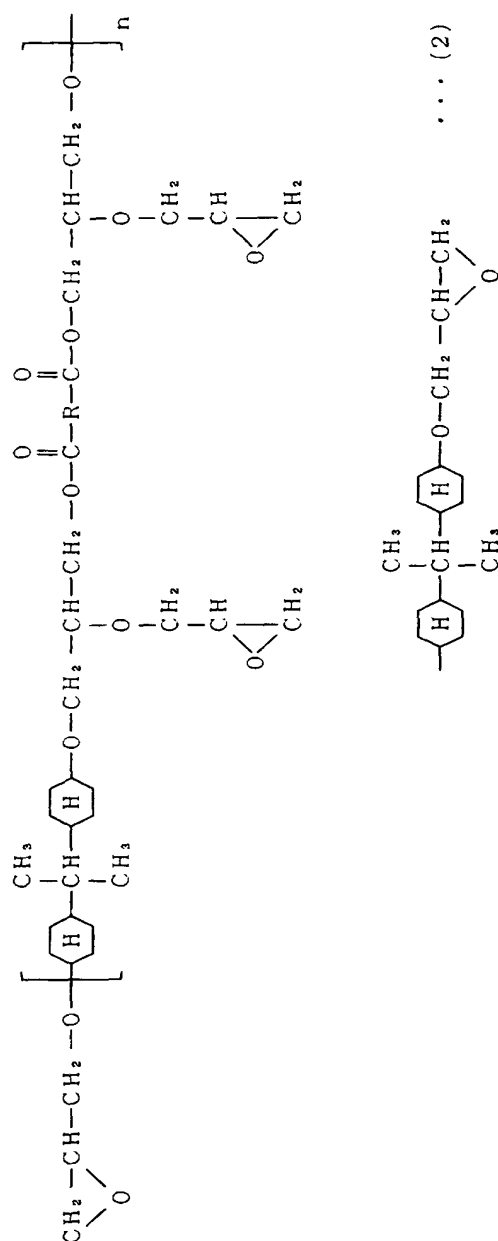
【0022】

次に、多核エポキシ樹脂(A'')の合成について説明する。

多核エポキシ樹脂(A'')は、前記のようにして得られた一般式(1)で示される線状エポキシ樹脂(A')のアルコール性の二級水酸基に、後述するような公知の溶媒中、苛性ソーダ等のアルカリ金属水酸化物の存在下、エピハロヒドリ

ン(c)を反応させることによって製造することができる。得られる多核エポキシ樹脂(A'')は、例えばエピハロヒドリンとしてエピクロルヒドリンを用いた場合、下記一般式(2)で示すような構造を有する。

【化2】



式中、R及びnは前記と同じ意味を有する。

【0023】

前記エピハロヒドリン (c) としては、例えばエピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、エピヨードヒドリン、 β -メチルエピクロルヒドリン、 β -メチルエピブロムヒドリン、 β -メチルエピヨードヒドリンなどが用いられる。

【0 0 2 4】

前記一般式 (2) で示されるような線状多核エポキシ樹脂 (A'') において、エピハロヒドリン (c) の使用量は、前記線状エポキシ樹脂 (A') のアルコール性水酸基 1 当量に対して 0.1 倍当量以上使用すればよい。但し、水酸基 1 当量に対して 1.5 倍当量を超える量の使用は、容積効率が悪くなるので好ましくない。

【0 0 2 5】

また、溶媒としては、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等の非プロトン性極性溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等の公知の溶媒が挙げられる。この溶媒の使用量は、前記線状エポキシ樹脂 (A') に対して 5 ~ 3 0 0 質量%の割合が好ましい。この理由は、5 質量%未満ではアルコール性水酸基とエピハロヒドリンとの反応が遅くなり、一方、3 0 0 質量%を超えると容積効率が悪くなるので好ましくない。

【0 0 2 6】

また、アルカリ金属水酸化物としては、苛性ソーダ、苛性カリ、水酸化リチウム、水酸化カルシウムなどが使用でき、特に苛性ソーダが好ましい。このアルカリ金属水酸化物の使用量は、前記線状エポキシ樹脂 (A') におけるエポキシ化したアルコール性水酸基 1 モルに対して 0.5 ~ 2 モルとすることが好ましい。

【0 0 2 7】

前記線状エポキシ樹脂 (A') のアルコール性水酸基に対するエピハロヒドリン (c) の反応温度は、2 0 ~ 1 0 0 °C が好ましい。この理由は、反応温度が 2 0 °C 未満であると反応が遅くなり、長時間の反応が必要となり、一方、反応温度が 1 0 0 °C を超えると副反応が多く起こるので好ましくない。

【0 0 2 8】

また、前記線状エポキシ樹脂 (A') のアルコール性水酸基に対するエピハロ

ヒドリン (c) の反応は、ジメチルスルホキシド又は四級アンモニウム塩又は 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリンとアルカリ金属水酸化物の共存下、該アルカリ金属水酸化物の量を調整することにより行なうこともできる。その際、溶剤としてメタノールやエタノール等のアルコール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等の環状エーテル化合物などを併用しても構わない。

【0029】

四級アンモニウム塩の具体例としてはテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルアンモニウムクロライドなどが挙げられ、その使用量は原料として使用する線状エポキシ樹脂 (A') のエポキシ化させたい水酸基 1 モルに対して 0.3 ~ 4.5 モル% の割合が好ましい。エポキシ化させたい水酸基 1 モルに対して 0.3 モル% 未満の場合、原料として使用する線状エポキシ樹脂 (A') のアルコール性水酸基とエピハロヒドリンとの反応が遅くなり、長時間の反応が必要となるので好ましくない。一方、エポキシ化させたい水酸基 1 モルに対して 4.5 モル% を超えると、増量した効果は殆どなくなると共に、コストが高くなり好ましくない。

【0030】

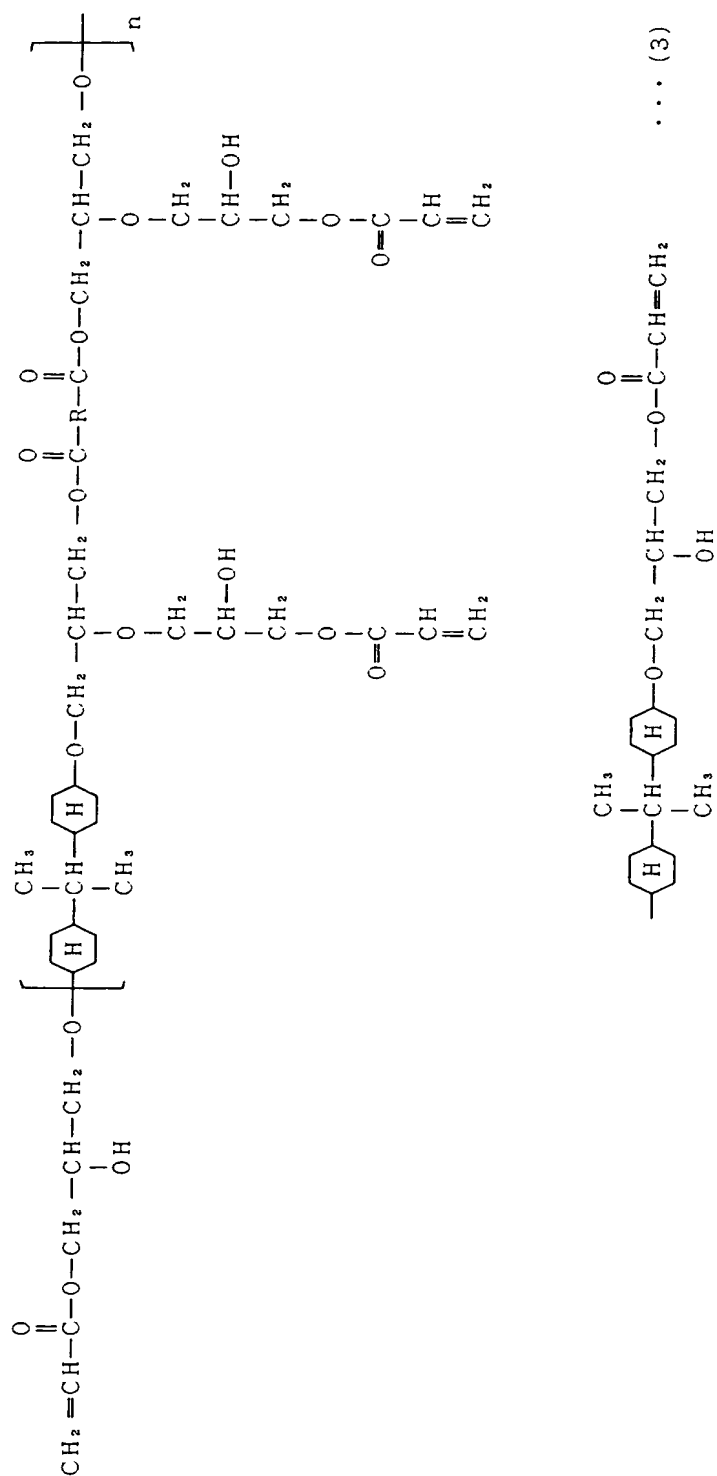
次に、エポキシアクリレート化合物の合成について説明する。

本発明のエポキシアクリレート化合物は、前記線状多核エポキシ樹脂 (A'') に不飽和モノカルボン酸 (d) を、後述する有機溶剤の存在下あるいは非存在下で、ハイドロキノンや酸素などの重合禁止剤、及びトリエチルアミン等の三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の 4 級アンモニウム塩、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニルホスフィン等のリン化合物などの反応触媒の共存下、通常約 80 ~ 130℃ で反応させることにより製造できる。

【0031】

前記一般式 (2) で示されるような線状多核エポキシ樹脂 (A'') に、例えば不飽和モノカルボン酸 (d) としてアクリル酸を反応させれば、下記一般式 (3) で示されるエポキシアクリレート化合物を得ることができる。

【化3】



式中、R 及び n は前記と同じ意味である。なお、上記一般式 (3) において、

前記一般式(2)で示される多核エポキシ樹脂(A'')の両末端及び側鎖のエポキシ基全てにアクリル酸が付加した構造が示されているが、アクリル酸の付加率によっては、一部(両末端及び/又は側鎖)のエポキシ基にアクリル酸が付加した構造のもの、あるいはこれらの構造のものの混合物が得られ、これはアクリル酸(不飽和モノカルボン酸)の反応割合によって調整できる。

【0032】

前記線状多核エポキシ樹脂(A'')に不飽和モノカルボン酸(d)を反応させて不飽和エポキシアクリレート化合物を製造するに際しては、前記線状多核エポキシ樹脂(A'')に、該樹脂中に含まれるエポキシ基1モルに対して不飽和モノカルボン酸(d)を0.2~1.3モルの割合で配合し、溶媒中又は無溶剤で、約60~150℃、好ましくは70~130℃に加熱して、好ましくは空気の下に反応を行なう。反応中の重合によるゲル化を防止するため、メチルヒドロキノン、ヒドロキノン等のヒドロキノン類；p-ベンゾキノン、p-トルキノン等のベンゾキノン類などの公知慣用の重合禁止剤を用いるのが好ましい。また、反応時間を短縮するために、エステル化触媒を用いるのが好ましい。

【0033】

エステル化触媒としては、例えば、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン、トリエチルアミン等の三級アミン及びその塩酸塩又は臭素酸塩；テトラメチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の四級アンモニウム塩；パラトルエンスルホン酸等のスルホン酸；ジメチルスルホキシド、メチルスルホキシド等のスルホニウム塩；トリフェニルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン等のホスフィン類；塩化リチウム、臭化リチウム、塩化第一錫、塩化亜鉛等の金属ハロゲン化物など、公知慣用のものを用いることができる。

不活性溶媒としては、例えばトルエン、キシレンなどを用いることができる。

【0034】

前記不飽和モノカルボン酸(d)の代表的なものとしては、アクリル酸、メタアクリル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、ソルビン酸、 α -シアノケイ皮酸、 β -スチリルアクリル酸などの他、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ト

リメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、フェニルグリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸カプロラクトン付加物など水酸基含有アクリレートの不飽和二塩基酸無水物付加物などが挙げられる。不飽和モノカルボン酸（d）の中でも特に好ましいのは、アクリル酸及びメタアクリル酸である。これら不飽和モノカルボン酸は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。なお、ここで「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートとメタアクリレートを総称する用語であり、他の類似の表現についても同様である。

【0035】

次に、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂の合成について説明する。

前記反応により生成したエポキシアクリレート化合物のアルコール性水酸基に多塩基酸無水物（e）を反応させて本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂（A）が得られるが、この反応において、多塩基酸無水物（e）の使用量は、上記反応生成物中のアルコール性水酸基に対して無水物基が99：1～1：99の割合が適しており、好ましくは生成する活性エネルギー線硬化性樹脂の酸価が50～200mg KOH/g、好ましくは50～120mg KOH/gの範囲内となるような付加量とすることが望ましい。活性エネルギー線硬化性樹脂の酸価が50mg KOH/gよりも低いときは、アルカリ水溶液に対する溶解性が悪くなり、形成した塗膜の現像が困難になる。一方、200mg KOH/gよりも高くなると、露光の条件によらず露光部の表面まで現像されてしまい、好ましくない。

【0036】

例えば、前記一般式（3）で示されるようなエポキシアクリレート化合物に多塩基酸無水物（e）を反応させれば、下記一般式（4）で示されるような活性エネルギー線硬化性樹脂を得ることができる。

式中、R 及び n は前記と同じ意味であり、R' は多塩基酸無水物残基を表わす。なお、上記一般式 (4) において、前記一般式 (3) で示されるエポキシアクリレート化合物の二級水酸基全てに多塩基酸無水物が反応した構造が示されているが、多塩基酸無水物の付加率によっては、一部の二級水酸基に多塩基酸無水物が付加した構造のもの、あるいはこれらの構造のものの混合物が得られ、これは多塩基酸無水物の反応割合によって調整できる。

【0037】

上記反応は、後述する有機溶剤の存在下又は非存在下でヒドロキノンや酸素等の重合禁止剤の存在下、通常約 50～130℃で行なう。このとき必要に応じて、トリエチルアミン等の三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の四級アンモニウム塩、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニルホスフィン等のリン化合物等を触媒として添加してもよい。

【0038】

上記多塩基酸無水物 (e) としては、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、3,6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、テトラブromo無水フタル酸等の脂環式二塩基酸無水物；無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、オクテニル無水コハク酸、ペンタドデセニル無水コハク酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸等の脂肪族又は芳香族二塩基酸無水物、あるいはビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族又は芳香族四塩基酸二無水物が挙げられ、これらの1種又は2種以上を使用することができる。これらの中でも、脂環式二塩基酸無水物が特に好ましい。

【0039】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂 (A) の数平均分子量は、900～100,000、好ましくは900～20,000、より好ましくは900～10,

000である。活性エネルギー線硬化性樹脂の数平均分子量が400未満では、得られる硬化物の強靱性が充分でなく、一方、100, 000を超えると現像性が低下するので好ましくない。

【0040】

前記光重合開始剤 (B) としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインとベンゾインアルキルエーテル類；アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノアミノプロパノン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、N, N-ジメチルアミノアセトフェノン等のアミノアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン類；2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾイルパーオキシド、クメンパーオキシド等の有機過酸化物；2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体、リボフラビンテトラブチレート、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール等のチオール化合物；2, 4, 6-トリス-s-トリアジン、2, 2, 2-トリブロモエタノール、トリブロモメチルフェニルスルホン等の有機ハロゲン化合物；ベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類又はキサントン類；2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。これら公知慣用の光重合開始剤は、単独で又は2種類以上の混合物として使用でき、さらにはN, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類などの光開始助剤を加えることができる。また可

視光領域に吸収のある C G I - 7 8 4 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製) 等のチタノセン化合物等も、光反応を促進するために添加することもできる。特に好ましい光重合開始剤は、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノアミノプロパノン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン等であるが、特にこれらに限られるものではなく、紫外光もしくは可視光領域で光を吸収し、(メタ)アクリロイル基等の不飽和基をラジカル重合させるものであれば、光重合開始剤、光開始助剤に限らず、単独であるいは複数併用して使用できる。

【0 0 4 1】

前記光重合開始剤(光開始助剤を用いる場合にはそれらの合計量)の使用量は、前記活性エネルギー線硬化性樹脂(A) 1 0 0 質量部(固形分として、以下同様)に対して 0. 1 ~ 2 5 質量部、好ましくは 0. 5 ~ 2 0 質量部の割合が望ましい。光重合開始剤の配合量が上記範囲よりも少ない場合、活性エネルギー線の照射を行っても硬化しないか、もしくは照射時間を増やす必要があり、適切な塗膜物性が得られ難くなる。一方、上記範囲よりも多量に光重合開始剤を添加しても、光硬化性に変化は無く、経済的に好ましくない。

【0 0 4 2】

次に、前記希釈剤(C)としては、光重合性ビニル系モノマー及び／又は有機溶剤が使用できる。

光重合性ビニル系モノマーの代表的なものとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートなどのヒドロキシアルキルアクリレート類；エチレングリコール、メトキシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコールのモノ又はジアクリレート類；N, N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなどのアクリルアミド類；N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリレートなどのアミノアルキルアクリレート類；ヘキサングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリス-ヒドロキシエチルイソシアヌレートなどの多価アルコール又はこれらのエチレオキ

サイド付加物もしくはプロピレンオキサイド付加物などの多価アクリレート類；フェノキシアクリレート、ビスフェノール A ジアクリレート、及びこれらのフェノール類のエチレンオキサイド付加物もしくはプロピレンオキサイド付加物などのアクリレート類；グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリグリシジリソシアヌレートなどのグリシジルエーテルのアクリレート類；及びメラミンアクリレート、及び／又は上記アクリレートに対応する各メタクリレート類などがある。

【0043】

前記有機溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル及び上記グリコールエーテル類の酢酸エステル化物などのエステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤などが挙げられ、前記活性エネルギー線硬化性樹脂（A）と相溶性が良く、且つ熱硬化性成分（D）を溶解しないものが好ましい。

【0044】

前記のような希釈剤（C）は、単独で又は 2 種以上の混合物として用いられ、使用量の好適な範囲は、光重合性ビニル系モノマーを用いる場合は、活性エネルギー線硬化性樹脂（A）100 質量部に対して 10～60 質量部、好ましくは 15～50 質量部の割合が望ましく、これより多量に使用した場合は、指触乾燥性が悪くなるので好ましくない。一方、有機溶剤の使用量は特定の割合に限定されるものではないが、前記活性エネルギー線硬化性樹脂（A）100 質量部に対して 30～300 質量部程度の範囲が適当であり、選択する塗布方法に応じて適宜

設定できる。

【0045】

前記希釈剤（C）の使用目的は、光重合性ビニル系モノマーの場合は、感光性成分を希釈せしめ、塗布しやすい状態にすると共に、光重合性を増強するものである。一方、有機溶剤の場合は、感光性成分を溶解し希釈せしめ、それによって液状として塗布し、次いで乾燥させることにより造膜せしめ、接触露光を可能とするためである。従って、用いる希釈剤に応じて、フォトマスクを塗膜に密着させる接触方式あるいは非接触方式のいずれかの露光方式が用いられる。

【0046】

前記多官能エポキシ化合物（D）としては、具体的には、ジャパンエポキシレジン社製のエピコート828、エピコート834、エピコート1001、エピコート1004、大日本インキ化学工業社製のエピクロン840、エピクロン850、エピクロン1050、エピクロン2055、東都化成社製のエポトートYD-011、YD-013、YD-127、YD-128、ダウケミカル社製のD.E.R. 317、D.E.R. 331、D.E.R. 661、D.E.R. 664、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社のアラルダイド6071、アラルダイド6084、アラルダイドGY250、アラルダイドGY260、住友化学工業社製のスミーエポキシESA-011、ESA-014、ELA-115、ELA-128、旭化成工業社製のA.E.R. 330、A.E.R. 331、A.E.R. 661、A.E.R. 664等（何れも商品名）のビスフェノールA型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン社製のエピコートYL903、大日本インキ化学工業社製のエピクロン152、エピクロン165、東都化成社製のエポトートYDB-400、YDB-500、ダウケミカル社製のD.E.R. 542、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルダイド8011、住友化学工業社製のスミーエポキシESB-400、ESB-700、旭化成工業社製のA.E.R. 711、A.E.R. 714等（何れも商品名）のブロム化エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン社製のエピコート152、エピコート154、ダウケミカル社製のD.E.N. 431、D.E.N. 438、大日本インキ化学工業社製のエピクロンN-730、エピクロンN-770、エピクロンN-

865、東都化成社製のエポトートYDCN-701、YDCN-704、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルダイドECN1235、アラルダイドECN1273、アラルダイドECN1299、アラルダイドXPY307、日本化薬社製のEPPN-201、EOCN-1025、EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306、住友化学工業社製のスミーエポキシESCN-195X、ESCN-220、旭化成工業社製のA. E. R. ECN-235、ECN-299等（何れも商品名）のノボラック型エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業社製のエピクロン830、ジャパネポキシレジン社製エピコート807、東都化成社製のエポトートYDF-170、YDF-175、YDF-2004、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルダイドXPY306等（何れも商品名）のビスフェノールF型エポキシ樹脂；東都化成社製のエポトートST-2004、ST-2007、ST-3000（商品名）等の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ジャパネポキシレジン社製のエピコート604、東都化成社製のエポトートYH-434、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルダイドMY720、住友化学工業社製のスミーエポキシELM-120等（何れも商品名）のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルダイドCY-350（商品名）等のヒダントイン型エポキシ樹脂；ダイセル化学工業社製のセロキサイド2021、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルダイドCY175、CY179等（何れも商品名）の脂環式エポキシ樹脂；ジャパネポキシレジン社製のYL-933、ダウケミカル社製のT. E. N.、EPPN-501、EPPN-502等（何れも商品名）のトリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂；ジャパネポキシレジン社製のYL-6056、YX-4000、YL-6121（何れも商品名）等のビキシレノール型もしくはビフェノール型エポキシ樹脂又はそれらの混合物；日本化薬社製EBPS-200、旭電化工業社製EPX-30、大日本インキ化学工業社製のEXA-1514（商品名）等のビスフェノールS型エポキシ樹脂；ジャパネポキシレジン社製のエピコート157S（商品名）等のビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂；ジャパネポキシレジン社製のエピコートYL-931、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルダイド163

等（何れも商品名）のテトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂；チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルダイドPT810、日産化学工業社製のTEPIC等（何れも商品名）の複素環式エポキシ樹脂；日本油脂社製ブレンマーDGT等のジグリシジルフタレート樹脂；東都化成社製ZX-1063等のテトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂；新日鉄化学社製ESN-190、ESN-360、大日本インキ化学工業社製HP-4032、EXA-4750、EXA-4700等のナフタレン基含有エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業社製HP-7200、HP-7200H等のジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂；日本油脂社製CP-50S、CP-50M等のグリシジルメタアクリレート共重合系エポキシ樹脂；さらにシクロヘキシルマレイミドとグリシジルメタアクリレートの共重合エポキシ樹脂等が挙げられるが、これらに限られるものではない。これらエポキシ樹脂は単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でも特にビフェノール型もしくはビキシレノール型エポキシ樹脂又はそれらの混合物が好ましい。

【0047】

上記のような多官能エポキシ化合物（D）は、熱硬化することにより、ソルダレジストの密着性、耐熱性等の特性を向上させる。その配合量は、前記活性エネルギー線硬化性樹脂（A）100質量部に対して10質量部以上、100質量部以下で充分であり、好ましくは25～60質量部の割合である。多官能エポキシ化合物（D）の配合量が10質量部未満の場合、硬化皮膜の吸湿性が高くなってPCT耐性が低下し易くなり、また、はんだ耐熱性や耐無電解めっき性も低くなり易い。一方、100質量部を超えると、塗膜の現像性や硬化皮膜の耐無電解めっき性が悪くなり、またPCT耐性も劣ったものとなる。

【0048】

前記エポキシ硬化触媒（E）としては、例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-（2-シアノエチル）-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体；ジシアンジアミド、ベンジルジメチルア

ミン、4-(ジメチルアミノ)-N,N-ジメチルベンジルアミン、4-メトキシ-N,N-ジメチルベンジルアミン、4-メチル-N,N-ジメチルベンジルアミン等のアミン化合物、アジピン酸ヒドラジド、セバシン酸ヒドラジド等のヒドラジン化合物；トリフェニルホスフィン等のリン化合物など、また市販されているものとしては、例えば四国化成工業社製の2MZ-A、2MZ-OK、2PHZ、2P4BHZ、2P4MHZ（いずれもイミダゾール系化合物の商品名）、サンアプロ社製のU-CAT3503X、U-CAT3502X（いずれもジメチルアミンのブロックイソシアネート化合物の商品名）、DBU、DBN、U-CATSA102、U-CAT5002（いずれも二環式アミジン化合物及びその塩）などがある。特に、これらに限られるものではなく、エポキシ樹脂の硬化触媒、もしくはエポキシ基とカルボキシル基の反応を促進するものであればよく、単独で又は2種以上を混合して使用してもかまわない。また、密着性付与剤としても機能するグアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メラミン、2,4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン、2-ビニル-2,4-ジアミノ-S-トリアジン、2-ビニル-4,6-ジアミノ-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2,4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物等のS-トリアジン誘導体を用いることもでき、好ましくはこれら密着性付与剤としても機能する化合物を前記エポキシ硬化触媒と併用する。上記エポキシ硬化触媒（E）の配合量は通常の量的割合で充分であり、例えば前記活性エネルギー線硬化性樹脂（A）100質量部に対して0.1～20質量部、好ましくは0.5～15.0質量部の割合である。

【0049】

さらに、本発明の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、前記した活性エネルギー線硬化性樹脂（A）以外の他の活性エネルギー線硬化性樹脂（G）を含有することができる。

他の活性エネルギー線硬化性樹脂（G）としては、不飽和基及びカルボキシル基を有する限り全て使用可能であり、特定のものに限定されるものではないが、それらの中でも下記のような樹脂が好ましい。

(1) 不飽和カルボン酸と不飽和二重結合を有する化合物との共重合体に、エチレン性不飽和基をペンダントとして付加させることによって得られるカルボキシル基含有感光性樹脂

(2) エポキシ基と不飽和二重結合を有する化合物と、不飽和二重結合を有する化合物との共重合体に、不飽和カルボン酸を反応させ、生成した2級の水酸基に多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂

(3) 不飽和二重結合を有する酸無水物と不飽和二重結合を有する化合物との共重合体に、水酸基と不飽和二重結合を有する化合物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂

(4) エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸を反応させ、生成した2級の水酸基に多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂

(5) 水酸基含有ポリマーに多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有樹脂に、エポキシ基と不飽和二重結合を有する化合物をさらに反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂

(6) 多官能オキセタン化合物に不飽和モノカルボン酸を反応させて得られる変性オキセタン樹脂の一級水酸基に対して、さらに多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂

(7) 多核エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応生成物の水酸基に対して、さらに多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂

これらの中でも、得られる硬化物の耐熱性等を向上させるために、クレゾールノボラック系エポキシ化合物を用いて得られる活性エネルギー線硬化性樹脂を配合させることが特に望ましい。

【0050】

また、本発明の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物には、それらの塗布性や耐熱性等の諸特性の低下を招くことなく、その硬化物の誘電率及び誘電正接を低下させるために球状多孔質フィラー(F)を配合することができる。球状多孔質フィラーの材料としては、シリカや架橋樹脂物が挙げられる。

光硬化性・熱硬化性樹脂組成物に通常のフィラーを配合した場合、硬化物の誘

電率及び誘電正接はそのフィラーの誘電率、誘電正接に支配されるが、球状多孔質フィラーを配合した場合、その孔中に空気中を包摂することから、その誘電特性を低下させることができるようになる。このように空気を包摂しうするためには、球状多孔質フィラーの平均粒径は $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましく、また、球状多孔質フィラーの吸油量は、約 $50 \sim 800 \text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 200 \text{m}^2/\text{g}$ であることが望ましい。

球状多孔質フィラー (F) の配合割合は、前記活性エネルギー線硬化性樹脂 (A) 100 質量部当り 5 質量部以上、100 質量部以下、好ましくは 50 質量部以下であることが望ましい。

【0051】

本発明の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物には、フレキシブル性と強靱性を付与することを目的として、エポキシ化ポリブタジエン (H) を配合することができる。このエポキシ化ポリブタジエン (H) としては、例えばダイセル化学工業社製エポリド PB3600、PB4700 等があり、その配合量は、前記活性エネルギー線硬化性樹脂 (A) 100 質量部当たり 5～50 質量部とすることが望ましい。

さらに、フレキシブル性と低反りを付与することを目的として、平均粒径 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ の球状ウレタンビーズ (I) を配合することができる。この球状ウレタンビーズ (I) の配合量は、前記活性エネルギー線硬化性樹脂 (A) 100 質量部当たり 5～100 質量部とすることが望ましい。

【0052】

本発明の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物には、さらに必要に応じて、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、微粉状酸化ケイ素、無定形シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、球状シリカ、タルク、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、マイカ等の公知慣用の無機フィラーを単独で又は 2 種以上配合することができる。これらは塗膜の硬化収縮を抑制し、密着性、硬度などの特性を向上させる目的で用いられる。無機フィラーの配合量は、前記活性エネルギー線硬化性樹脂 (A) 100 質量部当り 10～300 質量部、好ましくは 30～200 質量部が適当である。

【0 0 5 3】

本発明の組成物は、さらに必要に応じてフタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックなどの公知慣用の着色剤、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、*t*-ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジンなどの公知慣用の熱重合禁止剤、微粉シリカ、有機ベントナイト、モンモリロナイトなどの公知慣用の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、高分子系などの消泡剤及び／又はレベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系等のシランカップリング剤などのような公知慣用の添加剤類を配合することができる。

【0 0 5 4】

以上のような組成を有する本発明の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、必要に応じて希釈して塗布方法に適した粘度に調整し、これを例えば、回路形成されたプリント配線板にスクリーン印刷法、カーテンコート法、スプレーコート法、ロールコート法等の方法により塗布し、例えば約 6 0 ～ 1 0 0 ℃ の温度で組成物中に含まれる有機溶剤を揮発乾燥させることにより、塗膜を形成できる。その後、パターンを形成したフォトマスクを通して選択的に活性エネルギー線により露光し、未露光部を希アルカリ水溶液により現像してレジストパターンを形成でき、さらに、活性エネルギー線の照射後加熱硬化もしくは加熱硬化後活性エネルギー線の照射、又は、加熱硬化のみで最終硬化（本硬化）させることにより、低誘電特性、密着性、耐無電解めっき性、電気特性、フレキシブル性、耐吸湿性並びに P C T（プレッシャークッカー）耐性に優れた硬化皮膜（ソルダーレジスト皮膜）が形成される。

【0 0 5 5】

上記アルカリ水溶液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液が使用できる。

また、光硬化させるための照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ又はメタルハライドランプなどが適当で

ある。その他、レーザー光線なども活性エネルギー線として利用できる。

【0056】

また、本発明の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を用いて多層プリント配線板の層間絶縁樹脂層を形成する場合には、必要に応じて塗布方法に適した粘度に調整し、これを例えば予め回路形成された配線板の導体層の上に前記したような従来公知の方法により塗布し、必要に応じて例えば約60～100℃の温度で乾燥してタックフリーの塗膜を形成した後、黒円等の所定形状の光不透過部を形成したネガフィルムを通して選択的に活性光線により露光し、未露光部を例えば前記したようなアルカリ水溶液により現像し、ネガフィルムの黒円に相当するバイアホールを形成する。その後、必要に応じて所定の層間導通孔等の穴明けを行った後、酸化剤、アルカリ水溶液、有機溶剤等の粗化剤により粗面化処理を行い、粗面化した絶縁樹脂層表面に無電解めっき、電解めっき等により導体層を被覆した後、加熱処理を行い、上記絶縁樹脂層の架橋密度を上げると共に応力緩和を行う。例えば約140～180℃の温度に加熱して硬化させることにより、耐衝撃性、耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、耐吸湿性、PCT耐性、密着性、電気特性などの諸特性に優れた層間絶縁樹脂層を形成できる。その後、常法に従って、絶縁樹脂層表面の導体層をエッチングして所定の回路パターンを形成し、回路形成された導体層を形成する。また、このような操作を所望に応じて順次繰り返し、絶縁樹脂層及び所定の回路パターンの導体層を交互にビルドアップして形成することもできる。

なお、本発明の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、上記のようなビルドアップ法による多層プリント配線板の製造方法の絶縁樹脂層としてだけでなく、例えば樹脂付銅箔ラミネート法による多層プリント配線板の製造における絶縁樹脂層の形成や、積層プレス法に用いるプリプレグ用の絶縁樹脂組成物等としても用いることができる。

【0057】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。なお、以下におい

て「部」及び「%」とあるのは、特に断りのない限り全て質量基準である。

【0058】

合成例 1

ガス導入管、攪拌装置、冷却管及び温度計を備えたフラスコに、1, 4-シクロヘキセンジカルボン酸 172 部とエポキシ当量 176 g/当量の水素添加ビスフェノール A ジグリシジルエーテル（ジャパンエポキシレジン社製、「YL-6663」）880 部を仕込み、窒素雰囲気下にて、100℃で攪拌した。その後、トリフェニルホスフィン 0.65 部を添加し、フラスコ内の温度を 150℃まで昇温し、温度を 150℃で保持しながら、約 90 分間反応させ、エポキシ当量 438 g/当量のエポキシ化合物（A'）を得た。

次に、フラスコ内の温度を 70℃以下まで冷却し、エピクロルヒドリン 780 部、ジメチルスルホキシド 635 部を加え、攪拌下 70℃まで昇温し保持した。その後、96%水酸化ナトリウム 150 部を 90 分間かけて分割添加した後、さらに 3 時間反応させた。反応終了後、過剰のエピクロルヒドリン及びジメチルスルホキシドの大半を 120℃、50 mmHg の減圧下にて蒸留し、副生塩とジメチルスルホキシドを含む反応生成物をメチルイソブチルケトンに溶解させ水洗した。その後、油層よりメチルイソブチルケトンを蒸留回収して、エポキシ当量 247 g/当量の多核エポキシ化合物（A''）を得た。

次に、多核エポキシ化合物（A''）494 部を、攪拌装置、冷却管及び温度計を備えたフラスコに入れ、カルビトールアセテート 400 部を加え、加熱溶解し、メチルヒドロキノン 0.46 部と、トリフェニルホスフィン 1.38 部を加え、95～105℃に加熱し、アクリル酸 350 部を徐々に滴下し、20 時間反応させた。この反応生成物を、80～90℃まで冷却し、テトラヒドロフタル酸無水物 300 部を加え、8 時間反応させた。反応は、電位差滴定による反応液の酸化、全酸化測定を行ない、得られる付加率にて追跡し、反応率 95%以上を終点とする。

このようにして得られたカルボキシル基含有活性エネルギー線硬化性樹脂は、固形物の酸価 89.2 mg KOH/g であった。以下、この反応溶液をワニス A と称す。なお、本合成例で得られたカルボキシル基含有活性エネルギー線硬化性

樹脂の赤外線吸収スペクトル（フーリエ変換赤外分光光度計 F T - I R を用いて測定）を図 1 に示す。

【 0 0 5 9 】

比較合成例 1

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エピクロン N - 6 9 5、大日本インキ化学工業社製、エポキシ当量 2 2 0） 3 3 0 部を、ガス導入管、攪拌装置、冷却管及び温度計を備えたフラスコに入れ、カルビトールアセテート 4 0 0 部を加え、加熱溶解し、ハイドロキノン 0. 4 6 部と、トリフェニルホスフィン 1. 3 8 部を加えた。この混合物を 9 5 ~ 1 0 5 ℃ に加熱し、アクリル酸 1 0 8 部を徐々に滴下し、1 6 時間反応させた。この反応生成物を、8 0 ~ 9 0 ℃ まで冷却し、テトラヒドロフタル酸無水物 1 6 3 部を加え、8 時間反応させた。反応は、電位差滴定による反応液の酸化、全酸化測定を行ない、得られる付加率にて追跡し、反応率 9 5 % 以上を終点とする。このようにして得られたカルボキシル基含有感光性樹脂は、固形物の酸価 1 0 0 m g K O H / g であった。以下、この反応溶液をワニス B - 1 と称す。

【 0 0 6 0 】

比較合成例 2

フェノールノボラック型エポキシ樹脂（E P P N - 2 0 1、日本化薬社製、エポキシ当量 1 9 0） 3 2 2 部を、ガス導入管、攪拌装置、冷却管及び温度計を備えたフラスコに入れ、カルビトールアセテート 4 0 0 部を加え、加熱溶解し、ハイドロキノン 0. 4 6 部と、トリフェニルホスフィン 1. 3 8 部を加えた。この混合物を 9 5 ~ 1 0 5 ℃ に加熱し、アクリル酸 1 2 2 部を徐々に滴下し、1 6 時間反応させた。この反応生成物を、8 0 ~ 9 0 ℃ まで冷却し、テトラヒドロフタル酸無水物 1 5 6 部を加え、8 時間反応させた。反応は、電位差滴定による反応液の酸化、全酸化測定を行ない、得られる付加率にて追跡し、反応率 9 5 % 以上を終点とする。このようにして得られたカルボキシル基含有感光性樹脂は、固形物の酸価 9 6 m g K O H / g であった。以下、この反応溶液をワニス B - 2 と称す。

【 0 0 6 1 】

実施例 1 及び比較例 1 ～ 2

前記合成例 1 及び比較合成例 1 ～ 2 で得られた各ワニスを用いた表 1 に示す配合成分を、3 本ロールミルで混練し、光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を得た。各組成物の特性値を表 2 に示す。

【表 1】

組成 (質量部)		実施例 1	比較例 1	比較例 2
ワニス	A	100.0	—	—
	B-1	—	100.0	—
	B-2	—	—	100.0
イルガキュア 369 ^{*1)}		3.5	3.5	3.5
メラミン		2.0	2.0	2.0
DPHA ^{*2)}		18.0	18.0	18.0
エピクロン N-695 ^{*3)}		30.0	33.0	31.0
硫酸バリウム		50.0	50.0	50.0
フタロシアニングリーン		1.0	1.0	1.0
カルピトールアセテート		5.0	5.0	5.0
備考	^{*1)} : チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製光重合開始剤、 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリ ノフェニル)-ブタン-1-オン ^{*2)} : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート ^{*3)} : 大日本インキ化学工業社製クレゾールノボラック型エ ポキシ樹脂			

【0062】

【表 2】

特 性		実施例 1	比較例 1	比較例 2
現 像 性	40 分	○	○	○
	50 分	○	○	○
	60 分	○	○	○
	70 分	○	×	×
引張弾性率 [GPa]		2.2	2.5	2.6
引張強度 [MPa]		50	60	65
伸び率 [%]		6.0	2.5	3.0
吸水率 [%]		1.0	1.4	1.5
鉛筆硬度		3H	4H	4H
密着性		○	○	○
誘電率		3.2	3.5	3.6
誘電正接		0.020	0.028	0.029
電気絶縁性 ($\times 10^{13} \Omega$)		2.0	1.3	1.5
耐酸性		○	○	○
耐アルカリ性		○	○	○
PCT 耐性		○	△	×

なお、上記表 2 中の性能試験の方法は以下の通りである。

【0063】

(1) 現像性

上記各実施例及び比較例の組成物を、パターン形成された銅箔基板上にスクリーン印刷で全面塗布し、80℃で40分、50分、60分、又は70分乾燥し、室温まで放冷した後、30℃の1%Na₂CO₃水溶液をスプレー圧2kg/cm²の条件で60秒間現像を行ない、乾燥塗膜の現像残りの有無を目視で確認した

。判定基準は以下のとおりである。

○：完全に現像されている。

△：一部塗膜が残っている。

×：塗膜が完全に残っている。

【0064】

(2) 引張弾性率、(3) 引張強度 (引張破壊強さ)、(4) 伸び率 (引張破壊伸び)

下記の方法で作製した評価サンプルの引張弾性率、引張強度 (引張破壊強さ)、伸び率 (引張破壊伸び) を引張-圧縮試験機 (株式会社島津製作所製) によって測定した。

予め水洗・乾燥を行なったテフロン板に、上記各実施例及び比較例の組成物をスクリーン印刷法で塗布し、熱風循環式乾燥炉で 80℃ で 30 分乾燥させた。これを室温まで冷却した後、露光量 100 mJ / cm² の条件で露光し、熱風循環式乾燥炉で硬化を 150℃ で 60 分間行なった。これを室温まで冷却した後、テフロン板から硬化塗膜をはがし、評価サンプルを得た。

【0065】

(5) 吸水率

予め質量を測定したガラス板に、上記各実施例及び比較例の組成物をスクリーン印刷法で塗布し、熱風循環式乾燥炉で 80℃ で 30 分乾燥させた。これを室温まで冷却した後、露光量 100 mJ / cm² の条件で露光し、熱風循環式乾燥炉で硬化を 150℃ で 60 分間行ない、評価サンプルを得た。これを室温まで冷却した後、評価サンプルの質量を測定した。次に、この評価サンプルを PCT 装置 (TABAI ESPEC HAST SYSTEM TPC-412MD) を用いて 121℃、100% R. H.、24 時間処理し、処理後の硬化物の質量を測定し、下記算式により硬化物の吸水率を求めた。

$$\text{吸水率} = (W2 - W1) / (W1 - Wg)$$

ここで、W1 は評価サンプルの質量、W2 は PCT 処理後の評価サンプルの質量、Wg はガラス板の質量である。

【0066】

上記各実施例及び比較例の組成物を、銅箔基板上にスクリーン印刷法で塗布し、熱風循環式乾燥炉で 8 0 ℃、4 0 分乾燥させた。これを室温まで冷却した後、露光量 5 0 0 m J / c m²の条件で露光し、熱風循環式乾燥炉で硬化を 1 5 0 ℃で 6 0 分間行ない、その後室温まで冷却し、鉛筆硬度及び密着性試験用評価サンプルを得た。

(6) 鉛筆硬度

J I S K 5 4 0 0 の試験方法に従って鉛筆硬度試験機を用い、上記サンプルに荷重 1 k g をかけた際の皮膜にキズが付かない最も高い硬度を求めた。

(7) 密着性

J I S D 0 2 0 2 の試験方法に従って上記評価サンプルにクロスカットを入れ、次いでセロハン粘着テープによるピーリングテスト後の剥がれの状態を目視判定した。判定基準は以下のとおりである。

○：全く剥がれが認められないもの

△：ほんの僅か剥がれたもの

×：完全に剥がれたもの

【0 0 6 7】

(8) 誘電率、誘電正接：J I S C 6 4 8 1 に準拠して求めた。

【0 0 6 8】

(9) 電気絶縁性

I P C B - 2 5 のクシ型電極 B クーポンに、上記各実施例及び比較例の組成物をパイロット精工（株）製ロールコーターを用いて全面に塗布し、熱風循環式乾燥炉で 8 0 ℃で 3 0 分乾燥させた。これを室温まで冷却した後、露光量 1 0 0 m J / c m²の条件で露光し、熱風循環式乾燥炉で硬化を 1 5 0 ℃で 6 0 分間行ない、評価サンプルを得た。このクシ型電極に D C 5 0 0 V のバイアス電圧を印加し、絶縁抵抗値を測定した。

【0 0 6 9】

(10) 耐酸性試験

前記 (9) 電気絶縁性に用いたのと同じ評価サンプルを 1 0 容量 % 硫酸水溶液に 2 0 ℃で 3 0 分間浸漬後取り出し、塗膜の状態と密着性とを総合的に判定評価

した。判定基準は以下のとおりである。

○：変化が認められないもの

△：ほんの僅か変化しているもの

×：塗膜にフクレあるいは膨潤脱落があるもの

【0070】

(11) 耐アルカリ性試験：10容量%硫酸水溶液を10容量%水酸化ナトリウム水溶液に変えた以外は、前記(10)耐酸性試験と同様に試験評価した。

【0071】

(12) PCT耐性

プリント配線板に上記各実施例及び比較例の組成物をスクリーン印刷法で塗布し、熱風循環式乾燥炉で80℃で30分乾燥させた。これを室温まで冷却した後、露光量100mJ/cm²の条件で露光し、熱風循環式乾燥炉で硬化を150℃で60分間行ない、評価サンプルを得た。これを室温まで冷却した後、PCT装置(TABAI ESPEC HAST SYSTEM TPC-412MD)を用いて121℃、2気圧の条件で168時間処理し、硬化皮膜の状態を評価した。判定基準は以下のとおりである。

○：剥がれ、変色そして溶出なし。

△：剥がれ、変色そして溶出のいずれかあり。

×：剥がれ、変色そして溶出が多く見られる。

【0072】

表2に示す結果から明らかな如く、本発明の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物から得られた硬化物は、誘電特性に優れ、吸水率、密着性、電気絶縁抵抗、硬度、耐薬品性、PCT耐性等にも優れた特性を有している。これに対して、比較例の芳香族エポキシアクリレート化合物から得られた硬化物は、吸水率、PCT耐性等が劣っていた。

【0073】

【発明の効果】

以上のように、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂は、交互共重合型の線状多核エポキシアクリレート化合物の多塩基酸無水物付加物、特にジカルボン酸と

してシクロヘキセンジカルボン酸を用いることにより主鎖骨格中に芳香環を持たず、シクロヘキセン環を規則的に繰り返し含有し、さらにエステル結合を有する線状多核エポキシアクリレート化合物の多塩基酸無水物付加物であるため、光硬化性、アルカリ可溶性であると共に、低露光量における光硬化性に優れ、高いレベルでバランスのとれたフレキシブル性と強靱性を有する。

また、このような活性エネルギー線硬化性樹脂を光硬化性成分として含有する本発明の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、光硬化性、アルカリ現像性や基材に対する密着性に優れると共に、低誘電特性、耐水性、耐無電解めっき性、耐薬品性、電気絶縁性、フレキシブル性、PCT耐性等に優れた硬化物が得られる。従って、塗料、印刷インキ、接着剤、各種レジスト材料、カラーフィルター製造用材料等として有用であり、特にプリント配線板のソルダーレジストや、多層プリント配線板の層間絶縁層などの用途に好適に用いることができる。

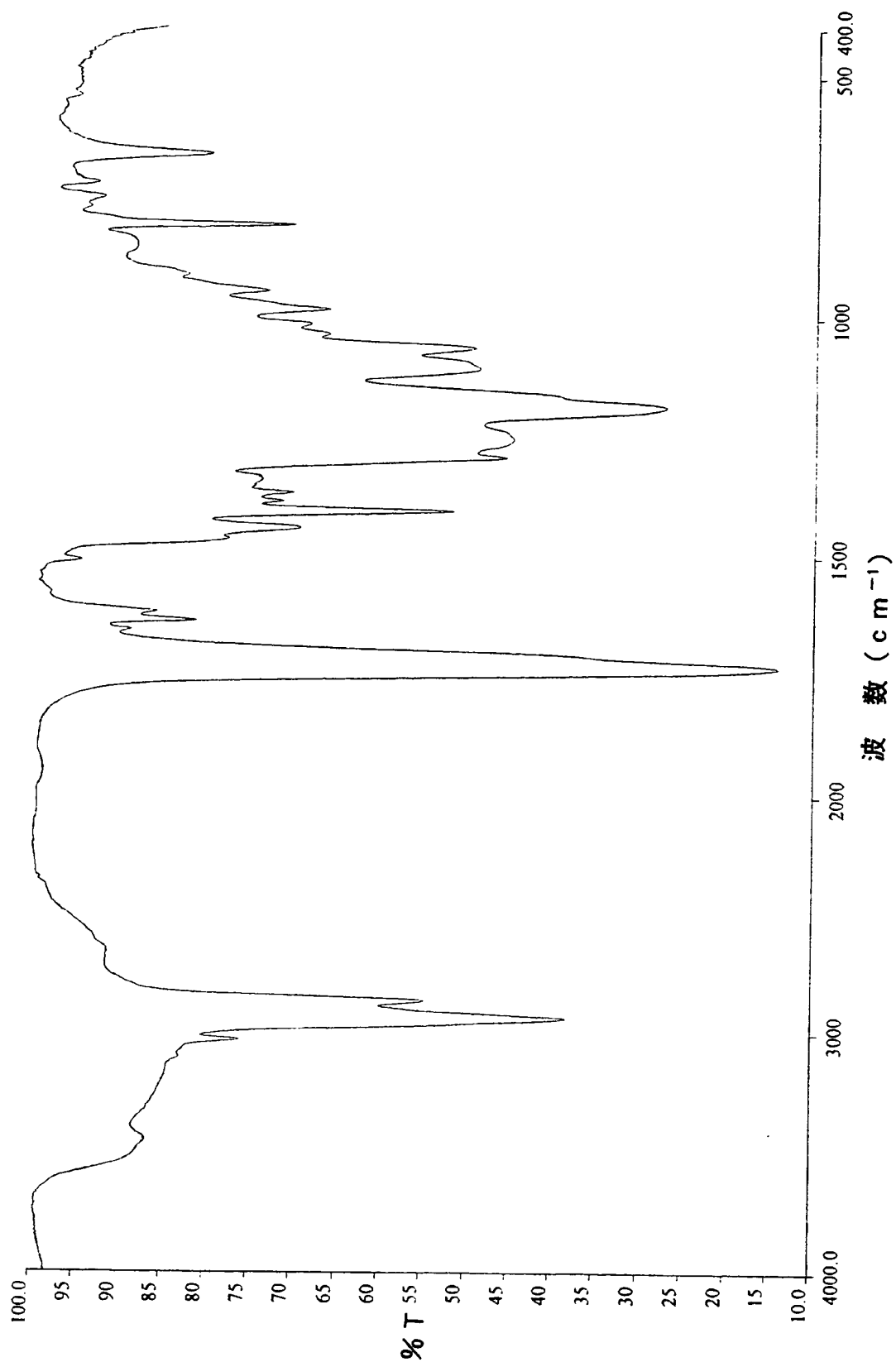
【図面の簡単な説明】

【図 1】

合成例 1 で得た活性エネルギー線硬化性樹脂の赤外線吸収スペクトルである。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度であり、バランスのとれたフレキシブル性と強靱性を有するアルカリ可溶性の活性エネルギー線硬化性樹脂、及び低誘電特性、密着性、耐無電解めつき性、電気絶縁性、耐吸湿性、P C T耐性等に優れる硬化皮膜が得られるアルカリ現像可能な光硬化性・熱硬化性樹脂組成物及びその硬化物を提供する。

【解決手段】 (a) 水添ビスフェノール A 型 2 官能エポキシ化合物と (b) ジカルボン酸との重付加反応生成物である線状エポキシ樹脂 (A') の水酸基に (c) エピハロヒドリンを付加することにより得られる末端及び側鎖にエポキシ基を有する多核エポキシ樹脂 (A'') の、エポキシ基に (d) 不飽和モノカルボン酸を反応させて光重合性不飽和基が導入され、さらに水酸基に (e) 多塩基酸無水物を反応させてカルボキシル基が導入されてなる活性エネルギー線硬化性樹脂、及びこれを含むアルカリ現像可能な光硬化性・熱硬化性樹脂組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 1 - 0 8 5 9 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 9 1 0 2 1 3 0 5]

1 . 変更年月日

1 9 9 2 年 7 月 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都練馬区羽沢二丁目 7 番 1 号

氏 名

太陽インキ製造株式会社